云 南 植 物 研 究 1994; **16** (3): 309—310
Acta Botanica Yunnanica

刺果番荔枝中的番荔枝内酯(3)

杨仁洲 吴淑君
(中国科学院华南植物研究所, 广州 510650)

ANNONACEOUS ACETOGENINS FROM ANNONA MURICATA(Ⅲ)

YANG Ren-Zhou, WU Shu-Jun
(*South China Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences,* Guangzhou 510650)

关键词 刺果番荔枝, 番荔枝内酯
Key words *Annona muricata,* Annonaceous acetogenins

本文报告自刺果番荔枝(*Annona muricata* L.)的种子中分离到两个结晶 S_9 和 S_{12} 的化学结构鉴定。S_{12} 系去乙酰紫玉盘素(desacetyluvaricin), S_9 系海南哥纳香素已和庚(howiicins F and G)的混晶。

S_{12} 无色结晶, mp 65.5—69℃, $[\alpha]_D^{11}$+5.0° (c=0.92, $CHCl_3$), 其^{1}H NMR 显示在 δ3.70—4.00 ppm 范围内有 5 个氢原子的信号, ^{13}C NMR 在 δ(ppm): 82.0—83.5)范围内有 4 个碳原子的信号, 表明 S_{12} 系邻双四氢呋喃环型的番荔枝内酯, 它们的$\triangle\delta < 1.5$ ppm, 示两个四氢呋喃环的连氧碳间均为反式关系[1]; 四氢呋喃环两侧羟基化学位移 δ74.08(d), 和 71.31(d), 表明它们与邻接的四氢呋喃环连氧碳间分别为苏式和赤式[1]。其 MS 谱示分子量为 606, 结合^{1}H NMR, ^{13}C NMR 谱分析, 分子式为 $C_{37}H_{66}O_6$。其 EI-MS 的特征碎片 m/z: 295, 267(C_{15}/C_{16} 断裂), m/z: 365, 347, 329(C_{19}/C_{20} 断裂), m/z: 435, 417(C_{23}/C_{24} 断裂), 表明其四氢呋喃环在碳链中的位置与已知化合物去乙酰紫玉盘素[2]相同 1。S_{12} 的 mp、$[\alpha]_D$ 与文献值相符, ^{1}H NMR 及^{13}C NMR 数据与文献[2]一致, S_{12} 推定为去乙酰紫玉盘素(Ⅰ).

S_9 无色结晶, mp 86—87.5℃, $[\alpha]_D^{15}$+12.2° (c=3.93, $CHCl_3$)。其^{1}H NMR 示 S_9 除有 4-OH[δ(ppm): 3.89(1H, m, 4-H]外, 还有 3 个 OH[δ(ppm): 3.43(H, m)]。但其^{13}C NMR 谱在 δ74—75ppm 对应于除 4-OH 外的羟基碳信号却有 5 个, 其乙酰化物的^{1}H NMR 谱 δ(ppm):1.987, 2.038, 2.045, 2.049 和 2.055 对应于乙酸酯基的单峰信号的强度比为 2:1:2:2:1, 表明 S_9 为两个结构极为相似的化合物的混晶。S_9 的^{13}C NMR 还出现 δ79.25 及 81.77、81.82ppm(后两者强度相符等, 约为前者的一半)的信号。S_9 的^{1}H NMR, ^{13}C NMR 及其乙酰化物的^{1}H NMR 数据均与我们从海南哥纳香种子中得到晶Ⅶ(howiicins F and G)[3]的相应数据一致。MS 的特征碎片和 IR 谱也相同, 因此, S_9 确定为海南哥纳香素已和庚(howiicins F and G)的混晶(Ⅱ)。

海南哥纳香素已和庚(howiicins F and G)的混晶对菜青虫(*Pierris rapae* L.)和小菜蛾(*Plutella xylostella* L.)有拒食和胃毒杀作用。

致谢 上海医科大学吴伟良测试质谱; 第二军医大学药学院范大钧测试核磁共振谱; 中国科学院上海药物研究所糜竞芳测定旋光; 华南农业大学植保系徐汉虹协助进行杀虫和拒食试验。

1993-07-21 收稿, 1993-12-02 修回

参考文献

〔1〕Jossang A, Dubaele B, Cave A *et al.* Deux nouvelles acetogenines monotetrahydrofuranni ues cytoxi ues: L'annomonicune et la montanacine. *Tetra Lett*, 1990, **31:** 1861—1864.

〔2〕Jolad S D, Hoffmann J J, Cole J R *et al.* Desacetyluvaricin from *Uvara accuminata*, configuration of uvaricin at C-36. *J Nat Prod*, 1985, **48:** 644—645.

〔3〕杨仁洲, 张连龙, 吴淑君. 海南哥纳香化学成分研究(Ⅱ). 植物学报, (待刊).

* * * * * * * * * *

云 南 植 物 研 究 1994; **16** (3): 310—312
Acta Botanica Yunnanica

石椒草的化学成分

郝小江 赵碧涛
(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF BOENNINGHAUSENIA SESSILICARPA

HAO Xiao-Jiang, ZHAO Bi-Tao
(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences,* Kunming 650204)

关键词 石椒草, 双香豆素
Key words *Boenninghausenia sessilicarpa*, Biscoumarins

石椒草(*Boenninghausenia sessilicarpa* Le'vl.)系芸香科(Rutaceae)石椒草属植物，主要分布于我国西南部及云南，有清热解毒、活血、镇痛、消炎等功能[1]。据报道，石椒草含石椒草碱(seboehausine)及芦丁(rutin)[2]。我们对石椒草进一步研究,除得到上述两个成分外，还分离鉴定了6个香豆素成分，结果如下。

市售石椒草的干燥粉末5 kg, 以85%乙醇回流提取3次, 浓缩后以0.05 mol / L HCl溶解, 酸液以苯萃取得非生物碱部分。生物碱部分经硅胶柱层析（石油醚-氯仿 4：1）得石椒草碱 45mg（得率 0.0009%），非生物碱部分经硅胶柱层析（石油醚-氯仿及石油醚-乙酸乙酯）分别得到6个香豆素成分。

伞形花内酯（umbelliferone）（1）：21mg（得率 0.00042%）；$C_9H_6O_3$; 无色针晶，mp 220—222℃。其核磁共振氢谱、红外光谱与标准品一致。

东莨菪素（scopoletin）（2）：20mg（得率 0.0004%）；$C_{10}H_8O_4$; 无色针晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 205—208℃(文献值[3]: mp 204—205℃); 其核磁共振氢谱、碳谱与文献值[3]一致。

芸香苦素(rutamarin)(3): 96mg(得率 0.002%); $C_{21}H_{24}O_5$; 无色针晶, (乙醚), mp 104—105℃ (文献

1993-10-25 收稿